Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/003252

International filing date: 22 February 2005 (22.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP

Number: 2004-054370

Filing date: 27 February 2004 (27.02.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 12 May 2005 (12.05.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in

compliance with Rule 17.1(a) or (b)



日本国特許庁 JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 Date of Application: 2004年 2月27日

出 願 番 号 Application Number: 特願2004-054370

パリ条約による外国への出願 に用いる優先権の主張の基礎 となる出願の国コードと出願 番号

under the Paris Convention, is

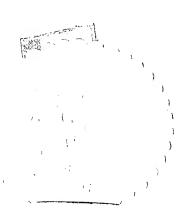
番号
The country code and number of your priority application, to be used for filing abroad

人

J P 2 0 0 4 - 0 5 4 3 7 0

出 願
Applicant(s):

横浜ゴム株式会社 日本ゼオン株式会社



2005年 4月19日

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office





【書類名】 特許願 【整理番号】 P2002196 平成16年 2月27日 【提出日】 特許庁長官 今井 康夫 殿 【あて先】 COSL 9/06 【国際特許分類】 B60C 1/00 【発明者】 神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株式会社 平塚製造所内 【住所又は居所】 網野 直也 【氏名】 【発明者】 神奈川県川崎市川崎区夜光1-2-1 日本ゼオン株式会社 総 【住所又は居所】 合開発センター内 中村 昌生 【氏名】 【発明者】 神奈川県川崎市川崎区夜光1-2-1 日本ゼオン株式会社 総 【住所又は居所】 合開発センター内 遠藤 孝一 【氏名】 【特許出願人】 000006714 【識別番号】 【氏名又は名称】 横浜ゴム株式会社 【特許出願人】 【識別番号】 000229117 日本ゼオン株式会社 【氏名又は名称】 【代理人】 【識別番号】 100099759 【弁理士】 【氏名又は名称】 青木 篤 【電話番号】 03-5470-1900 【選任した代理人】 【識別番号】 100077517 【弁理士】 石田 敬 【氏名又は名称】 【選任した代理人】 100087413 【識別番号】 【弁理士】 古賀 哲次 【氏名又は名称】 【選任した代理人】 【識別番号】 100105706 【弁理士】 竹内 浩二 【氏名又は名称】 【選任した代理人】 100082898 【識別番号】 【弁理士】 【氏名又は名称】 西山 雅也 【手数料の表示】 【予納台帳番号】 209382 21,000円 【納付金額】 【提出物件の目録】 特許請求の範囲 1 【物件名】

明細書 1

【物件名】

【物件名】 要約書 1 【包括委任状番号】 9801418 【包括委任状番号】 0318018

【書類名】特許請求の範囲

【請求項1】

天然ゴム30~85重量部、芳香族ビニルージエン共重合体ゴム0~65重量部、トル エン膨潤指数が16~70である共役ジエン系ゴムゲル40~5重量部およびカーボンブ ラック60~120重量部を配合してなるゴム組成物からなる、ビード部からタイヤサイ ドウォールに沿って延びる高硬度補強層を備えた空気入りタイヤ。

【請求項2】

前記高硬度補強層の高さが $30\sim120$ mmである、請求項1 に記載の空気入りタイヤ

【請求項3】

前記共役ジエン系ゴムゲルが、共役ジエン単量体単位75~99重量%および芳香族ビ ニル単量体単位 $25 \sim 1$ 重量%からなる、請求項1または2に記載の空気入りタイヤ。

【請求項4】

前記共役ジエン系ゴムゲルが、共役ジエン単量体単位75~98.95重量%、芳香族 ビニル単量体単位25~1重量%、多官能性単量体単位0.05~1.5重量%および他の エチレン性不飽和単量体単位0~20重量%からなる、請求項1または2に記載の空気入 りタイヤ。

【書類名】明細書

【発明の名称】空気入りタイヤ

【技術分野】

[0001]

本発明は、空気入りタイヤに関し、更に詳細には、空気入りタイヤに備えられるビート 部からタイヤサイドウォールに沿って延びる高硬度補強層の屈曲疲労性を維持しながら製 造時における押出流動性および押出寸法安定性の改良に関する。

【背景技術】

[0002]

タイヤの剛性を高めるために、通常、サイドウォールの内側にビード部からタイヤサイ ドウォールに沿って延びる高硬度補強ゴム(ビードフィラー)を配置している。この従来 の高硬度ゴム組成では、未加硫時の粘度が高いために押出加工時の温度上昇が大きく、屡 、焼けなどの問題を起こし、その後の工程におけるタイヤ成形精度を悪化させることがあ った。

[0003]

高硬度ゴムの良好な加工性および高いスコーチ耐性などを改良するために、二重結合を 有するゴム(具体的には、NR、SBR、BR等)に、ガラス転移温度が-60℃より低 いポリブタジエンゴムの粒子(具体的には、トルエン膨潤指数が1~50のゴムゲル)を 配合する技術が提案されている(特許文献1)。そして、これを配合するとダイスウェル が低下することが開示されている。しかしながら、ポリブタジエンゴムの粒子では、本発 明の目的に対しては不十分である。

[0004]

また、本願発明の基本発明として、共同出願人になる特許文献2には、新規なトルエン 膨潤指数が $16\sim70$ である共役ジエン系ゴムゲル、並びに当該ゴムゲルを硫黄で架橋し 得るゴムに配合して、良好な機械特性を保持したまま、優れた耐摩耗性、低発熱性を示す ゴム組成物が得られることが開示されている。しかしながら、当該基本発明では、当該ゴ ムゲルを特定量のカーボンブラックと共に、ジエン系ゴムに配合してビードフィラーの高 硬度補強層における押出成形時の流動性および寸法安定性を改良する技術を提示していな

[0005]

また、特許文献3には、架橋ゴム粒子を配合した良好な加工性を有し、転がり抵抗が小 さく、優れた耐ウェットスキッド性および耐摩耗性等を有するゴム組成物が開示されてい る。しかしながら、当該発明の架橋ゴム粒子が高重合転化率で得られているため、トルエ ン不溶分が多く、屈曲疲労性が悪化する。

[0006]

【特許文献1】特開2001-354807号公報

【特許文献2】特開2002-60437号公報

【特許文献3】国際公開第02/000779号パンフレット

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

[0007]

本発明では、ビート部からタイヤサイドウォールに沿って延びる高硬度補強層における 高硬度補強ゴムの十分な硬度と屈曲疲労性を保ったままで、押出成形時の流動性および寸 法安定性を大巾に改良した空気入りタイヤを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

[0008]

本発明によれば、天然ゴム30~85重量部、芳香族ビニルージエン共重合体ゴム0~ 65重量部、トルエン膨潤指数が16~70である共役ジエン系ゴムゲル40~5重量部 およびカーボンブラック60~120重量部を配合してなるゴム組成物からなる、ビード 部からタイヤサイドウォールに沿って延びる高硬度補強層を備えた空気入りタイヤが提供 される。

【発明を実施するための最良の形態】

[0009]

本発明では、ビード部からタイヤサイドウォールに沿って延びる高硬度補強層として、所定のジエン系ゴムに、トルエン膨潤指数が $16\sim70$ である共役ジエン系ゴムゲルの特定量とカーボンブラックの特定量とを組み合わせ配合すると、当該高硬度補強ゴムの十分な硬度と屈曲疲労性を保ったままで、押出成形時の流動性および寸法安定性が大巾に向上することを見出したものである。

[0010]

本発明における高硬度補強層のゴムが十分な硬度を有するためには、天然ゴム30~85重量部と芳香族ビニルージエン共重合体ゴム0~65重量部のブレンドゴムに当該共役ジエン系ゴムゲルを40~5重量部添加し、更にカーボンブラックを60~120重量部配合したゴム組成物とすることが好ましく、特に、タイヤの発熱や転がり抵抗を悪化させないためには、芳香族ビニル単量体単位を25~1重量%含む共役ジエン系ゴムゲルを使用することが好ましい。当該高硬度補強ゴムの硬度は、70~99が好ましく、更に好ましくは72~97である。硬度が70未満では補強性が不十分であり、99を超えるとゴムとしての柔軟性が失われ耐久性が悪化する。

[0011]

本発明で使用する共役ジエン系ゴムゲルとしては、トルエン膨潤指数が $16\sim70$ 、より好ましくは $20\sim70$ の共役ジエン系ゴムゲルを配合することにより、ダイスウェルが向上し、押出時の温度上昇が抑制される。このトルエン膨潤指数が16未満では、屈曲疲労性が低下し好ましくない。トルエン膨潤指数が70を超えると加工性改良効果が不充分である。当該ゴムゲルは、架橋点を多く持った微粒子で、他のゴムとの絡み合いを持たないために押出時の流動性がよく、その結果、押出時の寸法安定性が向上する。また、これは、通常のジエン系ゴムと同一組成であるために、他のゴムと共架橋し、物性の低下が少ないという特徴を有する。

[0012]

上記本発明で使用するトルエン膨潤指数が $16\sim70$ である共役ジエン系ゴムゲルは、共役ジエン単量体単位 $75\sim99$ 重量%および芳香族ビニル単量体単位 $25\sim1$ 重量%からなるものが好ましく用いられ、更に、共役ジエン単量体単位 $75\sim98.95$ 重量%および芳香族ビニル単量体単位 $25\sim1$ 重量%、多官能単量体単位 $0.05\sim1.5$ 重量%および他のエチレン性不飽和単量体単位 $0\sim20$ 重量%からなるものがより好ましく用いられる。

[0013]

前記共役ジエン単量体単位としては、例えば、1,3-ブタジエン、2-メチルー1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、2-クロロー1,3-ブタジエン等が挙げられえる。1,3-ブタジエン、2-メチルー1,3-ブタジエンが好ましく、1,3-ブタジエンが最も好ましい。当該単量体単位が75重量%未満であると低発熱性が悪化し、99重量%を超えると押出成型性の改善が不十分である。

[0014]

[0015]

前記多官能性単量体単位としては、ゲル構造を効率よく形成するために用いられ、少な 出証特2005-3035351

[0016]

前記他のエチレン性不飽和単量体単位としては、例えば、 α , β - エチレン性不飽和カルボン酸エステル単量体、 α , β - エチレン性不飽和ニトリル単量体、 α , β - エチレン性不飽和カルボン酸単量体、 α , β - エチレン性不飽和カルボン酸アミド単量体、およびオレフィン単量体等が挙げられる。当該任意成分の他のエチレン性不飽和単量体単位が 2 0 重量%を超えると、機械的特性、耐摩耗性および低発熱性を併せ持つゴム架橋物が得られないので、好ましくない。

[0017]

本発明で用いる共役ジエン系ゴムゲルにおけるトルエン膨潤指数は、ゲルのトルエン膨潤時の重量と乾燥時の重量から、(ゲルのトルエン膨潤時の重量)/(乾燥時の重量)として計算される。具体的には、以下のようにして測定する。即ち、共役ジエン系ゴムゲル250mgをトルエン25mL中で24時間振とうして膨潤させる。膨潤したゲルを遠心分離機により、400,000m/秒2以上の遠心力がかかる条件で遠心分離し、膨潤したゲルを湿潤状態で秤量し、次いで70℃で恒量になるまで乾燥し、乾燥後のゲルを再秤量する。これらの秤量値から、(湿潤状態でのゲル重量)/(乾燥後のゲル重量)で計算してトルエン膨潤指数を求める。

[0018]

本発明で使用する共役ジエン系ゴムゲルとしては、好ましくは、トルエン不溶分が10~80重量%未満、より好ましくは20~70重量%である。トルエン不溶分が10重量%未満では、ゴムゲルを配合した効果が十分に発揮されないので好ましくない。トルエン不溶分が80重量%以上では混練加工性や機械的特性が低下するので好ましくない。共役ジエン系ゴムゲルにおけるトルエン不溶分は、#100メッシュカゴ(Wg)にゴムゲル0.5g(Wo)を1mm角程度に裁断して入れ、トルエン中に室温(25°)で24時間保管し、引き上げる。次いで真空乾燥して乾燥後の重量(W)を秤量する。これらの秤量値から、トルエン不溶分=(W-Wg)/Wo×100(%)を求める。

[0019]

本発明の共役ジエン系ゴムゲルの製造方法は、特に限定されるものではなく、(1)架橋性単量体を用いて乳化重合により直接重合する、(2)乳化重合反応を高転化率、例えば、転化率90重量%程度以上まで継続することによりラテックス粒子中でゲル構造を生成させる、(3)乳化重合で製造されたゲル構造をもたないジエン系ゴムラテックス粒子を架橋作用を有する化合物で後架橋させる、(4)溶液重合で得られたゴム重合体の有機溶剤溶液を水中で乳化剤の存在下に乳化し、得られた乳化物を、有機溶剤を除去する前または除去した後に、架橋作用を有する化合物で後架橋させるなどの方法によって製造できるが、前記(1)の架橋性単位体を用いて乳化重合により直接製造する方法が好ましく、その場合、重合温度は $0\sim60$ °、好ましくは $5\sim40$ °、更に好ましくは $10\sim30$ °である。過度に温度が高いと架橋の制御が難しくなり、低いと生産性が落ちる。重合転化率は、通常 $10\sim90$ %で、好ましくは $50\sim80$ %、更に好ましくは $60\sim75$ %である。過度に低いと所定のトルエン膨潤指数をもったゴムゲルが得られず、過度に高いと架

橋が進み、所望の膨潤指数が得られないため、機械的特性が悪化するので好ましくない。 【0020】

本発明の高硬度補強層のゴム組成物には、前記所定量のトルエン膨潤指数が $16\sim70$ の共役ジエン系ゴムゲルと共に $60\sim120$ 重量部のカーボンブラックを配合することが必要である。当該カーボンブラックとしては、窒素吸着比表面積(N_2SA)が $15\sim155\,m^2/g$ 、好ましくは $20\sim150\,m^2/g$ で、DBP吸着量が $50\sim150\,m$ L/100g、好ましくは $60\sim140\,m$ L/100gであるカーボンブラックを使用することが、タイヤビード部からサイドウォールに沿って延びる高硬度補強ゴムを得る上で好ましい。

[0021]

本発明のゴム組成物には、更に、加硫または架橋剤、加硫または架橋促進剤、各種オイル、老化防止剤、充填剤、軟化剤、可塑剤等のタイヤ用に配合される各種添加剤を配合することができ、これら添加剤の配合量も、本発明の目的に反しない限り、一般的な量とすることができる。

【実施例】

[0022]

以下、実施例および比較例によって本発明を更に説明するが、本発明の範囲をこれらの 実施例に限定するものでないことは言うまでもない。

[0023]

共役ジエン系ゴムゲルの製造

耐圧反応容器中に、水180重量部、乳化剤として不均一ロジン酸カリウムおよび脂肪酸ナトリウムを合計で4重量部、塩化カリウム0.1重量部、以下の表1に示す各単量体および連鎖移動剤(ターシャリードテシルメルカプタン)を仕込み、攪拌しながら内温を12℃とした後、ラジカル重合開始剤としてクメンハイドロパーオキサイド0.1重量部、ソジウム・オルムアルデヒド・スルホキシレート0.15重量部および硫酸第二鉄0.04重量部を添加して重合反応を開始した。重合転化率がおよそ50%の時に、追加連鎖移動剤を表1のとおり添加した。重合転化率が約70%になるまで12℃で反応を継続した後、ジエチルヒドキシルアミン0.1重量部を添加して重合反応を開始した。次いで、加温し、減圧下で約70℃にて水蒸気蒸留により残存単量体を回収した後、生成共重合体100重量部に対して、乳化剤で乳化した0.1重量部相当の老化防止剤(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製1RGANOX1520L)を添加した。次いで、得られたラテックスを塩化ナトリウム/硫酸溶液中に加え凝固した。生成したクラムを取り出し、十分に水洗した後、50℃減圧下で乾燥し、共役ジエン系ゴムゲルを得た。

[0024]

【表1】

夷 1

スチレンーブタジ	スチレンーブタジ	スチレンーブタジ	ポリブタジエンゴ
エンゴムゲルー1	エンゴムゲルー2	エンゴムゲルー3	ムゲル
(重量部)	(重量部)	(重量部)	(重量部)
85	92. 7	93. 4	99. 7
14. 7	7	5	_
0. 3	0. 3	1.6	0. 3
0. 28	0. 29	0. 29	0. 29
0. 01	0. 01	0. 01	0. 01
	エンゴムゲルー 1 (重量部) 85 14. 7 0. 3 0. 28	エンゴムゲルー1 エンゴムゲルー2 (重量部) 85 92.7 14.7 7 0.3 0.3 0.28 0.29	85 92. 7 93. 4 14. 7 7 5 0. 3 0. 3 1. 6 0. 28 0. 29 0. 29

【0025】 試験サンプルの作製

以下の表 2 に示す硫黄と加硫促進剤を除く配合成分を 1.7 L の密閉型バンバリーミキ サーで5分間混練して、160℃の温度に達したときに放出したマスターバッチに硫黄と 加硫促進剤を加え、8インチのオープンロールで混練してゴム組成物を得た。このゴム組 成物の一部を「ダイスウェル試験」の測定試料に供した。次いで、残余のゴム組成物を直 径 3~c~m、高 $\stackrel{>}{\sim} 1.2~c~m$ の円柱状金型および $\stackrel{>}{\cup}$ 1~S~K~6~2~6~0 に記載された寸法のデ マチャ屈曲試験片用金型中において160℃で、30分間プレス加硫して試験片を作製し 、これを「JIS硬度試験」および「クラック成長試験」に供した。

[0026]

試験方法

- 1)JIS硬度試験: JIS K 6253に準拠してタイプAデュロメータ硬さを測 定した。
- 2) クラック成長試験: JIS K 6260に準拠じて、デマチャ屈曲試験機を用い て繰返し屈曲による亀裂成長を測定した。ストローク20mm、速度300±10rpm 、屈曲回数1万回での亀裂成長を、比較例1を100として指数で示した。数値が大きい 程、良好であることを示す。
- 3) ダイスウェル試験: モンサントプロセサビリティーテスターを用いて、温度10 0 \mathbb{C} 、L \angle D = 2 0 : 1、剪断速度 1 0 0 sec⁻¹の条件下でダイスウェルを測定した(L :キャピラリーの長さ、D:キャピラリーの直径)。

[0027]

実施例1~4および比較例1~4

結果を表2に示す。

г	. 1										_	-	_			_			٦	
1		ខ				15		7.0	<u> </u>	· ເ	0 0	4 (သ	1.0	3.0	75	92			
	実施例4	ນ					12	0	? -	- u) (N ·	∞	1.0	3.0	75	100	2 6	2.0	
	実施例3	55			ເດ			7	2 -	- 11	D (N	ထ	1 0	3.0	7.5	100	S ;	56	ļ
	比較例3	67	30	ო				1	? ,	- L	ດ	Ø	80	0		7 5	, ,) -	6.4	
	実施例2			30				())	- 1	Ω	0	α	, -	· ~	2 2	2 6) -	22	
2	実施例 1) (C	, r.	>			1	0 /	.	ហ	8	α	,	- °	ין ני	o (000	5	
表2	上数型2	7.0	0 0))					ည	-	ល	2	0	۰,	- c	9	ဂ္	200	5	
	丁瑟亞 7	100	> 0))					7.0	-	Ŋ	٥	1 0	o (- c	3.0	2 2	100	S.	
					コムケルー	ゴムゲルー2	スチワンーブタジエンゴムゲルー337	ポープタジエンゴムゲル ⁶⁾	セーボンブルック?	老小陆上翘 ⁸⁾	11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11		イトアンノ数・	プロセスオイル「リ	加硫促進剂12)	硫黄13)	JIS硬度(タイプAデュロメータ硬さ)		クレジン表は、は、は、は、は、は、は、は、は、は、は、は、は、は、は、は、は、は、は、	

2重量 (日本ゼオン製) 2重量%、ジビニルベンゼン量:0、3 重量%、トルエン膨潤指数:2 2、トルエン不溶分:7 <u>ග</u> トラエンド協分 ゴニスチレン量:4重量%、ジビニルベンゼン量:1.6重量%、トルエン膨潤指数:4、トルエン不溶分%。 8 トルエン不溶分:78重量% છે トルエン豚道指数 5重量%、ジビニルベンゼン量:0.3重量%、 ジビニルベンゼン量:0.3重量%、トルエン豚酒指数:23、DIA-HA (三菱化学製) 結合スチレン暦: 重量% 結合スチレン暦: 量% (C) 97860

8

G

[0028]

本発明によれば、高硬度補強ゴムの十分な硬度と屈曲疲労性を保ったままで、押出成形 時の流動性および寸法安定性を大巾に改良していることがわかる。

【書類名】要約書

【要約】

【課題】 高硬度補強ゴムの十分な硬度を保ったままで、押出成形時の流動性および寸法 安定性を改良したビード部からタイヤサイドウォールに沿って延びる高硬度補強層を提供 する。

【解決手段】 天然ゴム $30 \sim 85$ 重量部、芳香族ビニルージエン共重合体ゴム $0 \sim 65$ 重量部、トルエン膨潤指数が $16 \sim 70$ である共役ジエン系ゴムゲル $40 \sim 5$ 重量部およびカーボンブラック $60 \sim 120$ 重量部を配合してなるゴム組成物からなる、ビード部からタイヤサイドウォールに沿って延びる高硬度補強層を備えた空気入りタイヤ。

【選択図】 なし

特願2004-054370

出願人履歴情報

識別番号

[000006714]

1. 変更年月日 [変更理由] 住 所

氏 名

1990年 8月 7日

新規登録

東京都港区新橋5丁目36番11号

横浜ゴム株式会社

特願2004-054370

出願人履歴情報

識別番号

[000229117]

1. 変更年月日 [変更理由]

1990年 8月22日

[変更理田] 住 所 新規登録 東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

氏 名 日本ゼオン株式会社